

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05:546.02:544.016.2:54.052

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
СМЕШАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ K-Ni и K-Zn ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ЦЕЗИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

© 2022 г. А. Н. Драньков^{а, *}, В. А. Балыбина^а, И. Ю. Буравлев^а, О. О. Шичалин^а, А. Н. Федорец^а,
С. Г. Красицкая^а, Д. А. Саланин^а, И. Г. Тананаев^а, Е. К. Папынов^а

^аДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: artur.drankov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 22.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Представлен оригинальный способ получения композитных сорбционных материалов на основе смешанных ферроцианидов K-Ni и K-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Оригинальность способа заключается в гидрофобизации материала путем внедрения в структуру ферроцианидов волокон полиэтилена. Исследована морфология поверхности и структура полученных сорбентов с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Изучены особенности извлечения микро- и макроконцентраций катионов Cs⁺, а также радионуклидов ¹³⁷Cs из морской воды в статических условиях. Проведена аппроксимация экспериментальных значений сорбции по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и рассчитаны значения предельной сорбции G_{\max} и константы адсорбционного равновесия K_f . Показано, что лучшими сорбционными характеристиками обладают сорбенты, синтезированные с использованием полиэтилена, с достижением степени очистки морской воды от ионов цезия до 99%. Среднее значение коэффициента распределения цезия в морской воде составляет 3.7×10^4 мл/г при соотношении т : ж = 1000 мл/г, что указывает на перспективность их применения для очистки морской воды от радиоактивного цезия.

Ключевые слова: сорбция, темплатный синтез, радионуклиды, полиэтилен, очистка морской воды

DOI: 10.31857/S0044457X22090033

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее опасных радионуклидов антропогенного происхождения, входящих в состав жидких радиоактивных отходов (ЖРО), является ¹³⁷Cs [1]. Данный радионуклид характеризуется высокими показателями проникающей радиации и миграционной способности в объектах окружающей среды и живых организмах [2–6]. Поэтому важной задачей радиохимии является очистка радиационно загрязненных вод от радионуклидов цезия. Большинство ЖРО низкого и среднего уровня активности имеют нейтральную или слабощелочную среду, рН варьируется в диапазоне от 6 до 9 [7]. При выборе метода очистки радиоактивных растворов определяющим фактором является форма нахождения радиоактивных элементов в их составе. Качественное и количественное распределение указанных форм зависит от природы элемента и состава жидкой фазы. Цезий в широком диапазоне рН находится в виде однозарядных катионов Cs⁺. В случае присутствия в растворах взвесей и коллоидов гидроксидов

или алюмосиликатов (глин) цезий переходит в псевдоколлоидное и грубодисперсное состояние, однако образование комплексных соединений для цезия нехарактерно [8]. В том случае, когда цезий находится в растворе в ионном виде, целесообразно применять для извлечения радионуклида сорбционные методы очистки. В качестве альтернативных и более перспективных сорбционных систем могут выступать материалы на основе смешанных ферроцианидов [9, 10]. Известными сорбционными материалами для очистки морской воды от цезия являются хитозан-ферроцианидные сорбенты (ХФС) на основе ферроцианидов (ФЦ) K-Ni, K-Cu и K-Zn [11]. В динамических условиях эффективность сорбции ¹³⁷Cs и элюирования ХФС K-Zn превышает 95%. Предложена двухступенчатая схема концентрирования ¹³⁷Cs из морской воды. Первый этап – это удаление радионуклида из морской воды с помощью ХФС K-Zn, второй этап – сорбция ¹³⁷Cs из элюата с использованием ХФС Ni-K [12]. В работе [13] доказана эффективность применения целлюлозно-неорга-

нического сорбента на основе ферроцианида железа-калия “АНФЕЖ” для сорбционного извлечения природных и техногенных радионуклидов из ЖРО, в состав которых входит морская вода. В ходе исследования сорбционных характеристик полученного в данной работе материала в динамических условиях (пропускание 1000 л воды со скоростью 150 мл/(см² мин)) было выявлено, что он обладает высокими показателями селективности по отношению к радионуклиду ¹³⁷Cs (степень извлечения достигает 95%) и способен извлекать его даже из больших количеств морской воды (до 1000 л). В другой работе [14] показано, что для извлечения ¹³⁷Cs с применением фосфомолибдата аммония и сорбентов на его основе в динамических условиях морскую воду необходимо подкислять до pH 1–2 азотной кислотой для повышения эффективности сорбции. Однако это накладывает ряд ограничений на использование данных сорбентов, связанных с их использованием, например, в экспедиционных условиях.

Известно, что наряду с указанными сорбентами малорастворимые ФЦ переходных металлов Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Ti, а также сорбенты на их основе обладают высоким сродством к цезию [15]. В отличие от фосфомолибдата аммония сорбционные свойства ферроцианидов в диапазоне pH 3–11 [16] практически не изменяются, поэтому они широко используются для извлечения ¹³⁷Cs из высокоминерализованных жидких сред, в том числе из морской воды. Селективность ФЦ по отношению к цезию связана с наличием вакансий в позициях Fe(CN)₆ кристаллической решетки. При этом способность ионов щелочных элементов входить в состав ФЦ определяется кристаллохимическим соответствием их кристаллической решетки и поглощаемых катионов. В процессе сорбции ФЦ могут поглощать ионы щелочных металлов как по ионообменному механизму, так и в результате молекулярной сорбции. В чистом виде ФЦ практически не используются, так как представляют собой высокодисперсные порошки с низкой гидромеханической прочностью. Использование ФЦ в составе композитных сорбентов повышает их гидромеханическую прочность и делает возможным применение в динамических условиях [17]. В качестве матрицы в композитных сорбентах на основе ФЦ, пригодных для извлечения ¹³⁷Cs из морской воды, могут выступать углеродные волокна [18], целлюлоза [19], хитозан [20], эмульсии [21, 22].

Из анализа литературных данных следует, что для извлечения ¹³⁷Cs из морской воды наиболее подходят ферроцианиды переходных металлов, сорбционно-селективные характеристики которых не зависят от pH жидкой фазы. Предпочтительным является использование сорбентов на

основе ферроцианидов K-Ni и K-Zn, так как они позволяют извлекать радиоцезий с эффективностью более 95%.

В настоящей работе представлен новый оригинальный способ получения сорбционных материалов композитного типа на основе смешанных ферроцианидов K-Ni и K-Zn в составе с силиксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Сорбционные свойства в отношении синтезированных материалов исследованы сорбцией стабильного изотопа цезия Cs⁺ из растворов дистиллированной и морской воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для синтеза сорбционных материалов использовали следующие прекурсоры: хлорид никеля (NiCl₂), хлорид цинка (ZnCl₂) и ферроцианид калия K₄[Fe(CN)₆] (ООО “НеваРеактив”, Россия). В качестве темплата применяли силиксан-акрилатную эмульсию марки “gilluxSilicon-916” (содержание твердой фазы 50%, производитель Brillux (Польша)) [23] и полиэтилен высокого давления (ПЭВД, ПАО “Казаньоргсинтез”, Россия). Все химические вещества были аналитической чистоты и использовались без дополнительной очистки.

Синтез сорбента на основе смешанного ФЦ Ni-K в составе с силиксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом

Синтез проводили медленным добавлением 100 мл смеси 0.18 М раствора NiCl₂ и 10 мл эмульсии к 100 мл 0.08 М раствора K₄[Fe(CN)₆] при интенсивном перемешивании в течение 60 мин. По окончании сформировавшийся осадок промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в сушильном шкафу в атмосфере воздуха. Полученный материал представлял собой гранулы неправильной формы зеленого цвета.

Следующей стадией являлось получение композита с использованием полимерной матрицы на основе ПЭВД путем интегрирования полученных частиц смешанных ферроцианидов на поверхность органического темплата по следующей схеме: в плоскодонную колбу объемом 250 мл с обратным холодильником помещали 1 г волокон полиэтилена и добавляли 150 мл толуола при интенсивном перемешивании и нагревании до 120°C на магнитной мешалке до полного растворения компонентов с образованием гомогенной смеси. Затем в полученный раствор вносили ФЦ Ni-K (фракция 0.2–0.3 мм) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин.

В ходе постепенного остывания гетерогенного раствора происходил процесс агломерации, в ходе которого молекулы полиэтилена, затвердевая

вследствие кристаллизации, скрепляли между собой твердые частицы ФЦ Ni-K. Полученный композит отфильтровывали и сушили в течение 24 ч при комнатной температуре в сушильном шкафу в атмосфере воздуха. Полученный сорбент представлял собой пористый полимер, в объеме которого находились интегрированные частицы ФЦ Ni-K светло-зеленого цвета.

Методика синтеза сорбента на основе смешанного ФЦ Zn-K в составе с силиоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом

Синтез данного сорбента проводили аналогично описанной выше методике с учетом получения смеси компонентов на основе 100 мл 0.18 М раствора $ZnCl_2$, 10 мл эмульсии и 100 мл 0.08 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, в том числе с последующей стадией темплатного синтеза.

Полученный сорбент представлял собой пористый полимер, в объеме которого находились интегрированные частицы ФЦ Zn-K белого цвета.

Методы исследования. Идентификацию фаз полученных образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА, CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны (λ) 1.5418 Å, диапазон углов съемки 10° – 80° , шаг сканирования 0.02° , скорость регистрации спектров 5 град/мин) на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker-AXS (Германия). Определение удельной поверхности осуществляли на приборе ASAP 2020 MP Micromeritics GmbH (США) методом физической адсорбции азота при температуре 77 К, данные обсчитывали по методу БЭТ. Анализ остаточного содержания Cs^+ в пробах выполняли методом атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе AA-7000 Shimadzu (Япония). Изображения поверхности образцов были получены с использованием растровой электронной микроскопией (РЭМ) на приборе Carl Zeiss Ultra 55 (Германия) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) Bruker (Германия).

Исследование сорбции стабильного изотопа цезия (^{133}Cs) из растворов в статических условиях

Исследование сорбционных свойств материалов на основе смешанных ФЦ Ni-K и Zn-K осуществляли путем сорбции стабильного изотопа цезия (^{133}Cs) из растворов в статических условиях.

В качестве растворов в данном эксперименте использовали дистиллированную и морскую воду. Концентрация введенного стабильного цезия в каждом растворе составляла ~ 150 мг/л. Навеску сорбента (10 мг) помещали в пробирку Эппендорфа и приливали 10 мл раствора стабильного цезия ($\tau : \text{ж} = 1000$ мл/г). Серию пробирок закрепляли на вертикальном шейкере и перемешивали со

скоростью 20 об/мин. Сорбция проходила в течение 48 ч. Далее сорбент отделяли от раствора на фильтре “синяя лента” и определяли остаточное содержание ионов Cs^+ методом ААС.

Расчет степени очистки (RE, %) проводили по формуле:

$$RE = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация Cs^+ в растворе, мг/л; C_1 – концентрация Cs^+ в растворе после сорбции, мг/л.

Для математической обработки экспериментальных данных изотерм сорбции использовали общеизвестные модели сорбции на границе тв/ж.

Уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_f C^m, \quad (2)$$

где C – равновесная концентрация Cs^+ (мг/л); K_f – константа Фрейндлиха, характеризующая относительную адсорбционную способность и представляющая собой величину адсорбции при равновесной концентрации, равной единице; m – показатель неоднородности обменных центров, характеризующий изменение теплоты адсорбции в зависимости от степени их заполнения.

Уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = G_{\max} \frac{K_f C}{1 + K_f C}, \quad (3)$$

где G_{\max} – значение предельной сорбции (мг/г); C – равновесная концентрация Cs^+ (мг/л); K_f – константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию связи адсорбент–адсорбат.

Комбинированное уравнение Ленгмюра–Фрейндлиха:

$$\Gamma = G_{\max} \frac{K_f C^m}{1 + K_f C^m}, \quad (4)$$

где G_{\max} – значение предельной сорбции (мг/г); C – равновесная концентрация Cs^+ (мг/л); K_f – константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию связи адсорбент–адсорбат; m – показатель неоднородности обменных центров, характеризующий изменение теплоты адсорбции в зависимости от степени их заполнения. Аппроксимацию экспериментальных данных указанными уравнениями в нелинейной форме проводили с использованием программы “SciDavis”.

Испытания сорбционных характеристик образцов по отношению к радионуклиду ^{137}Cs

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклида ^{137}Cs . Эксперименты проводили в

Таблица 1. Обозначение образцов и состав сорбционных материалов

Обозначение образцов	Состав сорбционного материала
ФЦ К-Ni	Смешанный ферроцианид калия-никеля
ФЦ К-Zn	Смешанный ферроцианид калия-цинка
ФЦ К-Ni-Pe	ФЦ К-Ni с добавлением полиэтилена
ФЦ К-Zn-Pe	ФЦ К-Zn с добавлением полиэтилена
ФЦ К-Ni-Pe-Em	ФЦ К-Ni с полиэтиленом и силоксан-акрилатной эмульсией
ФЦ К-Zn-Pe-Em	ФЦ К-Zn с полиэтиленом и силоксан-акрилатной эмульсией

статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой ~0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г, с 20 мл раствора в течение 48 ч [24]. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр “белая лента” и определяли в фильтрате удельную активность ^{137}Cs прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджиз, Москва). По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) соответствующего радионуклида по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p V_p}{A_p m_c}, \quad (5)$$

где A_0 и A_p – удельная активность радионуклида в исходном растворе и фильтрате соответственно, Бк/л; V_p – объем жидкой фазы, мл; m_c – масса сорбента, г.

В качестве жидкой фазы использовали раствор NaNO_3 с концентрацией 1 моль/л и морскую воду, отобранную в Севастопольской бухте Черного моря, соленость 18.1, pH 7.75–8.25. Перед началом

экспериментов в растворы вносили индикаторные количества радионуклида ^{137}Cs (~ 10^5 Бк/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены полученные материалы на основе смешанных ФЦ К-Ni и К-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом, которые представляют собой пористые композиты с интегрированными частицами ФЦ.

Согласно данным РФА (рис. 1), полученные материалы имеют высокоорганизованную кристаллическую структуру, о чем свидетельствует высокая интенсивность их дифракционных максимумов на рентгенограммах анализируемых материалов. Следует также отметить, что степень кристаллическости исходного образца (ФЦ К-Ni) ниже, чем композитных материалов, полученных с использованием органических темплатов. Особенно велик прирост степени кристаллическости образцов при введении волокон полиэтилена, что может быть связано с более равномерным распределением центров кристаллизации по объему образца и увеличением их количества за счет дезагрегации частиц ФЦ. Не исключен также процесс формирования кристаллической структуры в присутствии ФЦ из-за большей гибкости и подвижности макромолекул полиэтилена, в связи с этим возможно образование более крупных кристаллитов по сравнению с исходным образцом.

На всех дифрактограммах композитов на основе ФЦ К-Zn (рис. 2) присутствуют пики, которые могут быть отнесены к кристаллической фазе $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Аморфных гало на дифрактограммах не наблюдается, что говорит о высокой степени кристаллическости исследованных материалов.

С целью визуализации кристаллических структур полученных смешанных ФЦ были построены их структурные 3D-модели (рис. 3) с использованием программного обеспечения VESTA [25]. Параметры элементарной ячейки синтезированных ферроцианидов совпадают с расчетными и соответствуют кубической форме $a = b = c = 9.96000 \text{ \AA}$ [26]. Исходя из модели Кеггина, основу структуры ФЦ составляет полианионный кар-

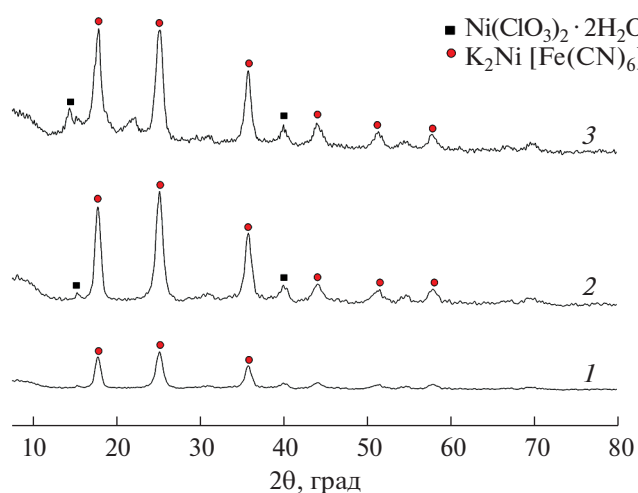


Рис. 1. Рентгенограммы полученных образцов: 1 – ФЦ К-Ni; 2 – ФЦ К-Ni-Pe, 3 – ФЦ К-Ni-Pe-Em, состав образцов представлен табл. 1.

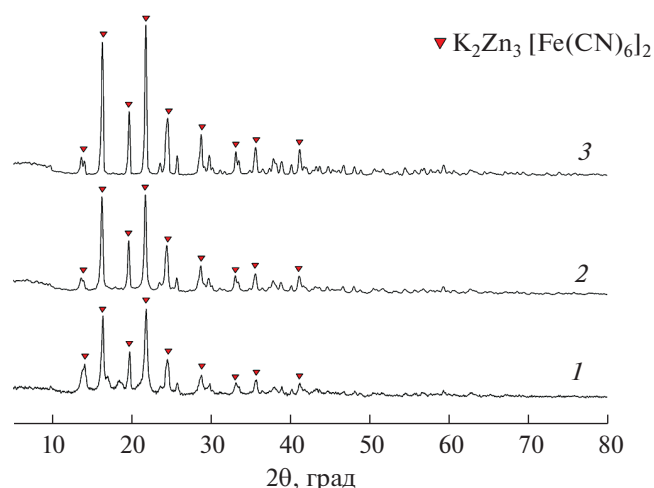


Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов: 1 – ФЦ К-Zn; 2 – ФЦ К-Zn-Fe; 3 – ФЦ К-Zn-Fe-Em.

кас, химический состав которого можно выразить формулой $M_{2n}^x M_{(2-n)}^y [Fe(CN)_6]$, где $M^x = K^+, Cs^+$; $M^y = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}$ и др. [27], которые обладают повышенной избирательностью к ионам Cs, о чем свидетельствует увеличение селективности в ряду $Na^+ < K^+ < NH_4^+ \ll Rb^+ < Cs^+$ [28]. Высокая избирательность ФЦ к цезию объясняется ионно-ситовым эффектом, обеспечивающим предпочтительную адсорбцию конкретных катионов [29]. Поэтому подобная модель объясняет возможность у ФЦ как ионного обмена, так и молекулярной сорбции.

Микроскопические исследования позволили установить, что поверхность исходного ФЦ К-Ni (рис. 4а) имеет монолитную структуру, на поверхности которой присутствуют мелкие частицы, вероятно, образовавшиеся в процессе пробоподготовки. Образцы, полученные с силоксан-акрилатной эмульсией (рис. 4б), имеют более развитую поверхность. Видно, что поверхность материала изменяется с монолитной на рыхлую, характеризующейся присутствием частиц ферроцианидов, размер которых не превышает 100 нм. При использовании полиэтилена происходит образование пористой структуры материала, состоящей из мелких кристаллитов неправильной формы, которые связывают между собой волокна полиэтилена (рис. 4в, 4г).

На рис. 5 приведены РЭМ-изображения поверхности материалов на основе смешанных ФЦ К-Zn. Можно заметить, что исходный образец (рис. 5а) имеет структурированную поверхность в виде хорошо ограненных кубических кристаллитов. Образцы, полученные с эмульсией, характеризуются мелкозернистой пористой структурой, размер кристаллитов намного меньше размера исходного ФЦ (рис. 5б). Введение полиэтилена и эмульсии (аналогично выше представленному образцу ФЦ К-Ni) также приводит к формированию более рыхлой структуры в виде полимера с интегрированными частицами ФЦ К-Zn (рис. 5в) и увеличению пористости в присутствии эмульсии (рис. 5г).

По данным ЭДС (табл. 2) было установлено, что количественное отношение вводимых металлов Ni/Zn к К варьируется в пределах 1.9–2.21, со-

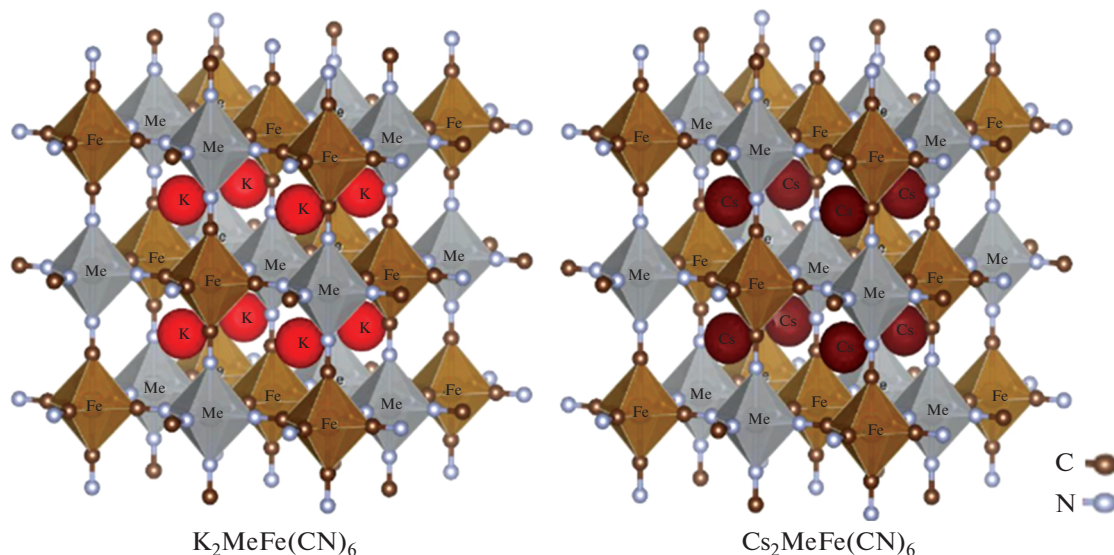


Рис. 3. Модельные изображения кристаллических структур смешанных ФЦ.

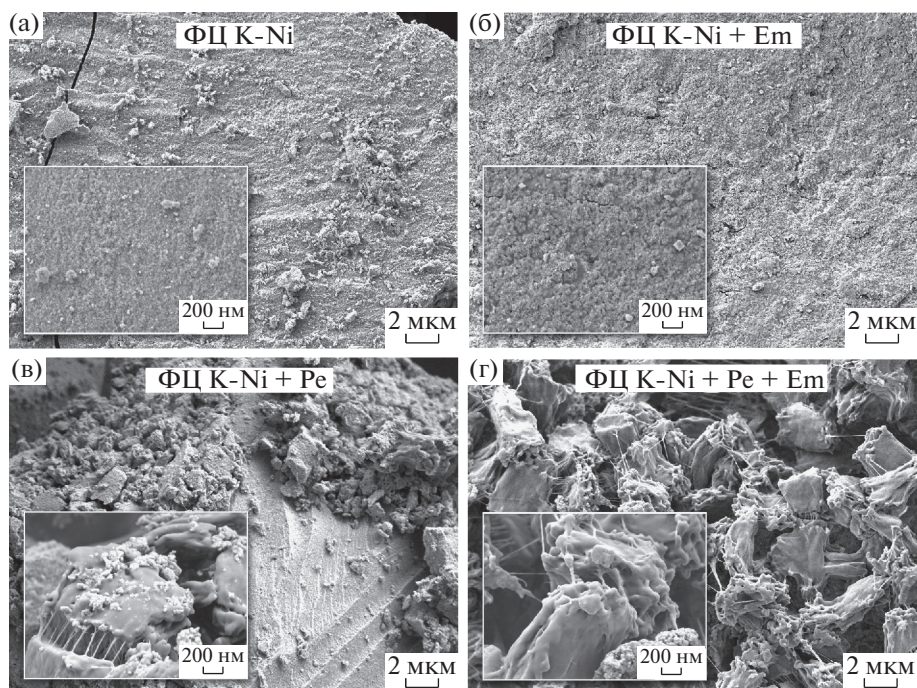


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности смешанных ФЦ К-Ni: а – исходный, б – с добавлением силиксан-акрилатной эмульсии, в – с добавлением полиэтилена, г – с добавлением полиэтилена и силиксан-акрилатной эмульсии.

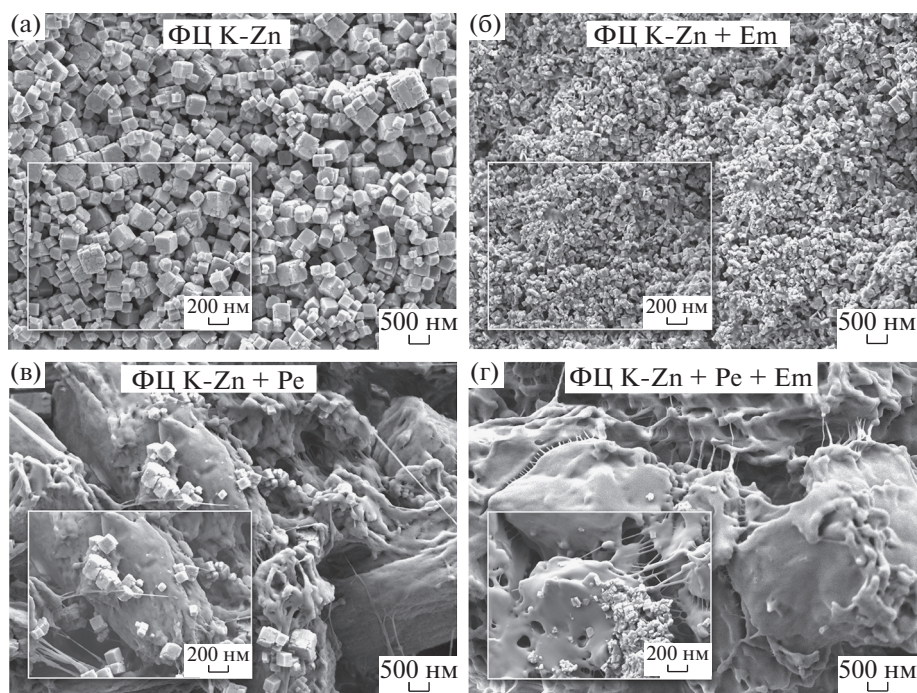


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности смешанных ФЦ К-Zn: а – исходный, б – с добавлением силиксан-акрилатной эмульсии, в – с добавлением полиэтилена, г – с добавлением полиэтилена и силиксан-акрилатной эмульсии.

держание К остается на одном уровне и не зависит от способа получения материалов. Наличие хлора в образцах, вероятно, связано с его частичным захватом формирующимся осадком в процессе

синтеза. Соотношение Ni : Zn и ферроцианидной составляющей сохраняется в пределах 1 : 2.

В результате увеличения числа контактов между частицами ферроцианидов и волокон поли-

этилена формируются более крупные агломераты, за счет чего структура и поверхность материала становятся более развитыми и пористыми (рис. 5а–5с). На рис. 6а показано, что изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для образца ФЦ К-Zn-Ре относится к типу I, по классификации IUPAC, характерному для микропористых тел с относительно малой долей внешней поверхности ($20.5 \text{ м}^2/\text{г}$). Адсорбция в микропорах описывается изотермой типа H1, для которой характерно наличие почти горизонтального плато. Методом DFT (рис. 6а) установлено, что полное заполнение пор происходит при очень низком относительном давлении, которое подтверждается идентичным диапазоном размера микропор ($0.5\text{--}2 \text{ нм}$). Очевидное отличие имеет образец (ФЦ К-Ni-Ре), величина $S_{\text{БЭТ}}$ увеличивается до $72.8 \text{ м}^2/\text{г}$, и переход формы петли гистерезиса изотермы адсорбции–десорбции азота от типа H1 к типу H2 указывает на формирование мезопор в составе образца (рис. 6б). Это подтверждается расчетом по методу DFT, где на графике распределения пор по размерам видно, что в объеме образца формируются мезопоры размером $4\text{--}8 \text{ нм}$ (рис. 6б).

Определение сорбционных характеристик к стабильному изотопу цезия (^{133}Cs)

Исследованы сорбционные свойства композитных сорбентов на основе смешанных ФЦ К-Ni и К-

Таблица 2. Содержание оксидных фаз магнитных композитов, полученных гидротермальным методом при различных температурах

Образец	Содержание элементов, мас. %						
	Ni	Zn	Fe	K	Cl	O	N
Ц К-Ni	24.02	—	13.32	12.73	5.41	10.84	33.67
Ц К-Ni-Ре	27.09	—	13.18	12.46	3.60	18.18	25.19
ФЦ К-Zn	—	25.14	12.94	13.38	0.32	12.39	35.82
ФЦ К-ZN-Ре	—	30.74	13.25	13.33	2.82	10.41	28.89

Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом путем сорбции стабильного изотопа цезия из растворов дистиллированной и морской воды, концентрация введенного стабильного цезия в каждом растворе равна $\sim 150 \text{ мг/л}$. На основании остаточного содержания цезия в анализируемых пробах с помощью метода ААС были рассчитаны сорбционные показатели исследуемых материалов. Согласно классификации [30], изотермы сорбции ионов цезия (рис. 7) можно отнести к H-типу, который отличается вертикальным начальным участком, что обусловлено высоким сродством сорбционных центров к ионам цезия. Полученные изотермы характеризуются четко выраженным плато, что свидетельствует о достижении адсорбционного равновесия и заполнении всех сорбционных центров. Экспериментальные данные изотерм сорбции ионов

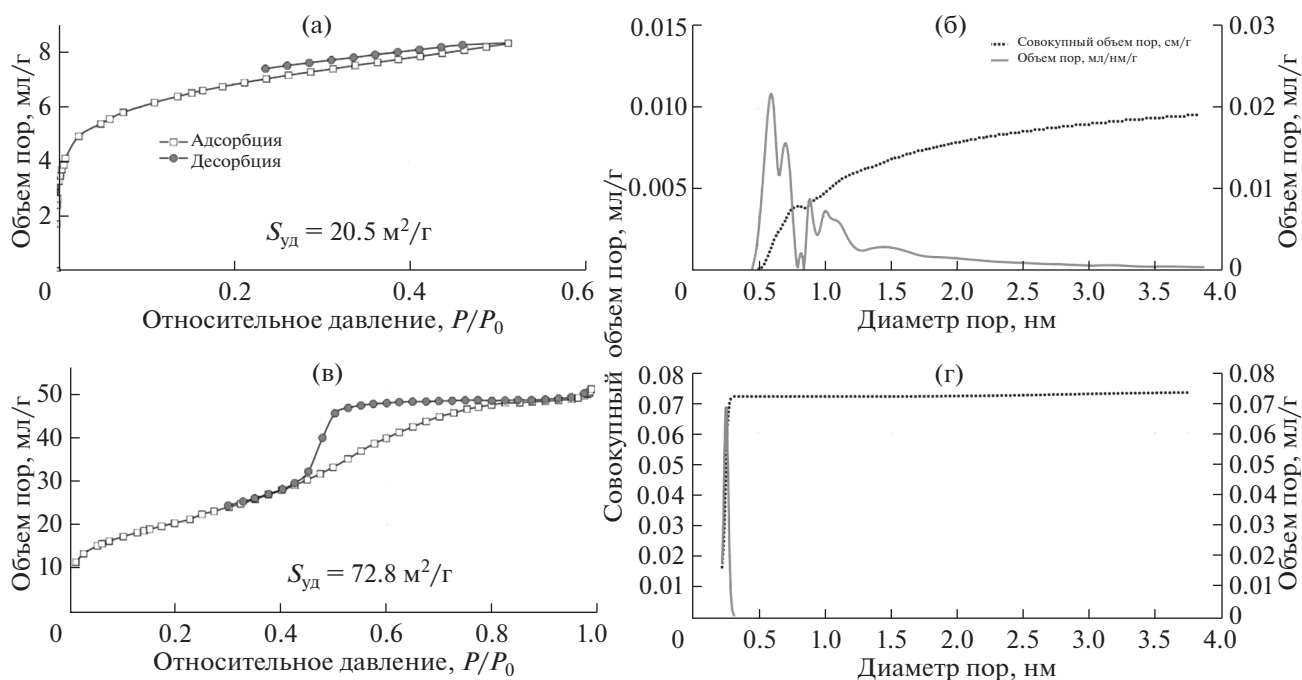


Рис. 6. Изотермы низкотемпературной сорбции–десорбции азота и гистограммы распределения пор по размеру, рассчитанному по методу DFT, для ФЦ: а, а* – ФЦ К-ZN + Ре; б, б* – ФЦ К-Ni + Ре.

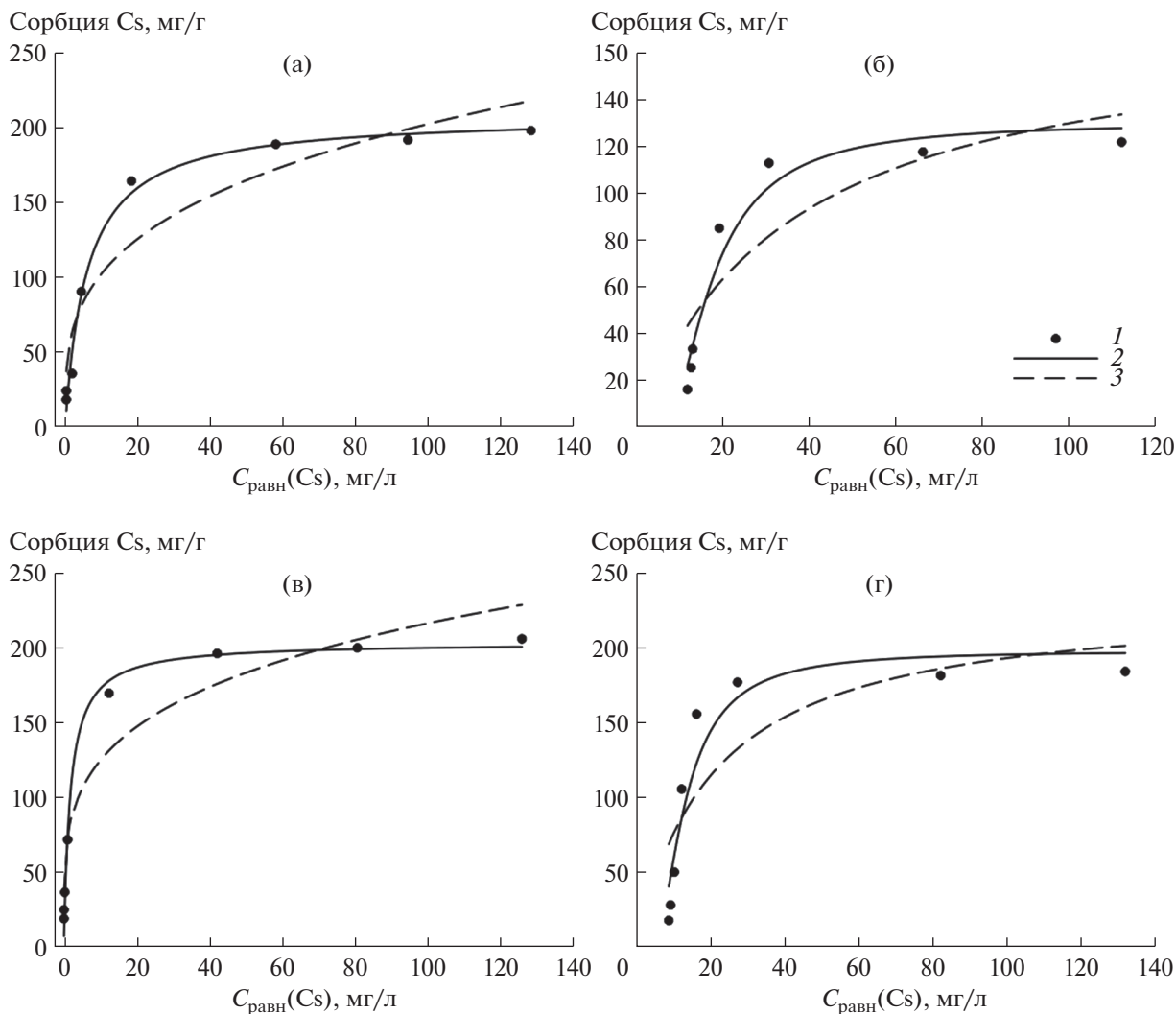


Рис. 7. Изотермы сорбции: а – ФЦ К-Ni-Ре, б – ФЦ К-Ni-Ре-Em, в – ФЦ К-Zn-Ре, г – ФЦ К-Zn-Ре-Em; 1 – аппроксимация экспериментальных значений (о), 2 – с использованием уравнения Ленгмюра, 3 – с использованием уравнения Фрейндлиха.

Cs^+ были обработаны с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 7).

В табл. 3 приведены соответствующие значения константы адсорбционного равновесия (K_l) и предельной сорбции (G_{\max}). На основании высоких значений коэффициентов корреляции (R^2) можно сделать вывод, что полученные значения описываются уравнением Ленгмюра. Показано, что наибольшей сорбционной емкостью обладает образец ФЦ К-Zn-Ре-Em, что, вероятно, связано с повышенным количеством активных центров сорбции допированных частиц ферроцианида цинка на поверхности полиэтилена и силаксан-акрилатной эмульсии в процессе получения композиционных материалов. Степень очистки исследуемых растворов от цезия с применением в качестве сорбентов композитных материалов на

основе смешанных ФЦ К-Ni и К-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом может достигать 99% практически для всех исследуемых образцов, исключение составляет образец ФЦ К-Zn-Ре, который способен извлекать цезий из растворов с эффективностью до 96%.

На основании высоких значений коэффициентов корреляции (R^2) и соответствия рассчитанных и экспериментальных значений сорбционной емкости можно сделать вывод, что экспериментальные данные достоверно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Это свидетельствует о протекании преимущественно мономолекулярной адсорбции на начальной стадии, что характерно для ионообменного механизма сорбции. Показано, что наибольшей сорбционной емкостью обладают образцы, полученные с использованием полиэтилена, что, вероятно, связано с

Таблица 3. Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитанные после аппроксимации экспериментальных данных

Уравнение	Параметр	ФЦ К-Ni-Рe	ФЦ К-Ni-Рe-Em	ФЦ К-Zn-Рe	ФЦ К-Zn-Рe-Em
Ленгмюра	G_{\max}	249.34 ± 32.3	172 ± 10.8	246 ± 10.6	253 ± 35.8
	K_l	0.010 ± 0.004	0.73 ± 0.31	0.009 ± 0.003	0.181 ± 0.002
	R_2	0.96	0.95	0.96	0.99
Фрейндлиха	K_f	27.8 ± 5.16	53.98 ± 5.48	24.17 ± 11.54	37.82 ± 10.36
	m	0.236 ± 0.047	0.266 ± 0.024	0.448 ± 0.11	0.299 ± 0.064
	R_2	0.91	0.98	0.88	0.89

Таблица 4. Описание и характеристики известных используемых сорбентов для сорбции ^{137}Cs

Сорбент	Производитель	Состав	Размер частиц, мм	Техническое условие
NaA	Ишимбайский химико-катализаторный завод, Республика Башкирия, Россия	Натриевая форма цеолита типа А	0.2–0.5	2163-003-15285215-2006
NaFeA	ДВФУ, Владивосток	Магнитный цеолит типа А	0.2–0.5	—
Клиноптилолит	Месторождение “Сокирница”, Украина	Цеолит	0.2–0.5	14.5-00292540.001-2001
Термоксид 35	ООО “ТЕРМОКСИД” (Заречный, Свердловск область)	Гидроксид циркония, никель-калий ферроцианид	0.4–1.5	2641-019-57983206-2012
ФТ-1	ИХ ТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты	Фосфат титана	0.3–0.5	—
ТС-1	ИХ ТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты	Титаносиликат калия-натрия	0.3–0.5	—
ФНС-10	НПП Эктос-Атом, ОАО, Москва	Никель-калий ферроцианид	0.2–0.5	2641-012-57989206-2012
МДМ	Промышленная партия, производитель ИФХЭ РАН	Сорбент на основе модифицированного диоксида марганца	0.2–0.5	2641-001-51255813-2007

его химическими свойствами и образованием дополнительных активных ионообменных центров.

Определение сорбционных характеристик к радионуклиду ^{137}Cs

В работе изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к ^{137}Cs , извлекаемому из модельных растворов, состав которых представлен в табл. 4. В табл. 5 представлены значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs

при сорбции из модельных растворов с использованием различных сорбентов, применяемых на практике, а их описание и производители приведены в табл. 4.

Результаты исследования показывают, что наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs обладает образец ФЦ К-Ni-Рe, значение K_d для которого превышает значения для промышленно используемых сорбентов на два порядка (табл. 5).

Таблица 5. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов

Сорбент	K_d ^{137}Cs (мл/г) на сорбентах		
	0.1 ммоль/л NaNO_3	1.0 ммоль/л NaNO_3	морская вода
NaFeA	2.5×10^3	0.2×10^3	1.7×10^3
NaA	8.9×10^3	0.7×10^3	0.2×10^3
Клиноптилолит	1.6×10^3	0.1×10^3	1.5×10^3
ФТ-1	7.3×10^3	0.8×10^3	8.8×10^3
ТС-1	5.7×10^4	2.9×10^4	1.8×10^4
ФНС-10	8.4×10^4	6.0×10^4	1.1×10^4
Термоксид 35	1.2×10^5	8.1×10^4	3.1×10^4
ФЦ К-Zn-Рс	2.7×10^3	2.2×10^3	4.2×10^3
ФЦ К-Ni-Рс	5.2×10^5	1.8×10^5	3.7×10^4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез композитных материалов на основе смешанных ФЦ К-Ni и К-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Установлено, что фазовый состав материалов характеризуется высокоорганизованной кристаллической структурой, однако ФЦ К-Ni представлен смешанным составом твердой фазы в виде $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$ и $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Полученные материалы имеют пористую структуру с размером пор в диапазоне 0.5–8 нм и удельной поверхностью 20.5–72.8 м²/г. Изучены особенности извлечения микро- и макроконцентраций катионов Cs^+ , а также радионуклидов ^{137}Cs из морской воды в статических условиях. Проведена аппроксимация экспериментальных значений сорбции по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и рассчитаны значения предельной сорбции G_{max} и константы адсорбционного равновесия K_f . Показано, что лучшими сорбционными характеристиками обладают сорбенты, синтезированные с использованием полиэтилена, с достижением степени очистки морской воды от ионов цезия до 99%. Среднее значение коэффициента распределения цезия в морской воде составляет 3.7×10^4 мл/г при соотношении т : ж = 1000 мл/г, что указывает на перспективность их применения для очистки морской воды от радиоактивного цезия. Результаты исследования представляют перспективу для синтеза эффективных и практически востребованных селективных сорбентов, получаемых простым и дешевым способом.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН докт. хим. наук В.В. Милютину за прове-

денные испытания сорбционных характеристик сорбентов по отношению к радионуклиду ^{137}Cs .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

Оценка сорбционных свойств выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90150).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авраменко В.А., Железнов В.В., Майоров В.Ю. и др. // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5.
2. Alshuraiaan B., Pushkin S., Kurilova A. et al. // Energies. 2021. V. 14. № 12. P. 3079. <https://doi.org/10.3390/en14123709>
3. Diaz-Maurin F., Sun H.C., Yu J. et al. // Mater. Res. Soc. 2019. № 4. P. 959. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.636>
4. Gupta N.K., Sengupta A., Gupta A. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 2. P. 2159. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.021>
5. Avramenko V.A., Burkov I.S., Zheleznov V.V. et al. // At. Energ. 2002. V. 92. № 6. P. 488.
6. Avramenko V.A., Egorin A.M., Papynov E.K. et al. // Radiochem. 2017. V. 59. № 4. P. 407. <https://doi.org/10.1134/S1066362217040142>
7. Милютин В.В., Гелис В.М., Козлитин Е.А. и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 4. С. 23.

8. *Тананаев И.Г., Авраменко В.А.* // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2017. № 4. С. 33.
9. *Tananaev I.V., Seifer G.B., Kharitonov Yu. Ya. et al.* Ferrocyanide Chemistry. М.: Nauka, 1971.
10. *Sharygin L.M., Borovkova O.L., Kalyagina M.L. et al.* // Radiochem. 2013. V. 55. № 1. P. 91.
<https://doi.org/10.1134/S1066362213010177>
11. *Zemskova L.A., Egorin A.M., Tokar E.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1268.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090175>
12. *Tokar E., Zemskova L., Tutov M. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 325. P. 567.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07248-9>
13. *Remez V.P., Zelenin V.I., Smirnov A.L. et al.* // Sorbts. Khromatogr. Prots. 2009. V. 9. P. 739.
14. *Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Milyutin V.V. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. V. 327. P. 1095.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07588-6>
15. *Han F., Zhang G.H., Gu P.J. et al.* // Radioanal. Nucl. Chem. 2013. V. 295. P. 369.
<https://doi.org/10.1007/s10967-012-1854-3>
16. *Prout W.E., Russell E.R., Groh H.J. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 473.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80367-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80367-0)
17. *Vincent C., Hertz A., Vincent T. et al.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.087>
18. *Zheleznov V.V., Vysotskii V.L.* // At. Energ. 2002. V. 92. P. 493.
<https://doi.org/10.1023/A:1020270300242>
19. *Kosyakov V.N., Veleshko A.N., Veleshk I.E.* // Radiochem. 2006. V. 48. P. 589.
<https://doi.org/10.1134/S1066362206060099>
20. *Egorin A., Tokar E., Zemskova L. et al.* // Radiochim. Acta. 2016. V. 104. P. 657.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1321669>
21. *Papynov E.K., Dran'kov A.N., Tkachenko I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 820.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060157>
22. *Balybina V., Dran'kov A., Tananaev I. et al.* // Mater. Sci. Forum. 2021. V.1045. P. 141.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1045.141>
23. *Papynov E.K., Mayorov V.Y., Palamarchuk M.S. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. V. 68. P. 374.
<https://doi.org/10.1007/s10971-013-3039-0>
24. *Dran'kov A., Shichalin O., Papynov E. et al.* // Nucl. Eng. Technol. 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2021.12.010>
25. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
26. *Watanabe S., Sawada Y., Nakaya M. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. № 23.
<https://doi.org/10.1063/1.4954070>
27. *Вольхин В.В., Зильберман М.В., Колесова С.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. С. 54.
28. *Valsala T.P., Joseph A., Shah J.G. et al.* // J. Nucl. Mater. 2009. V. 384. № 2. P. 146.
29. *Loos-Neskovic C., Ayrault S., Badillo V. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 6. P. 1817.
30. *Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. et al.* // J. Chem. Soc. 1960. V. 14. P. 3973.
<https://doi.org/10.1039/jr9600003973>